

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

<p>02654 E/02 A97 E34 F09 (A13) SAOK 23.04.80 SANYO KOKUSAKU PULP *J5 6149-304 23.04.80-JP-052836 (19.11.81) C01b-17/24 C08f-08 D21c-03/02 Polysulphide prodn. from Kraft pulp waste aq. soln. - by contacting with oxidn.-redn. type resin obtd. by halomethylation of vinyl copolymer followed by reaction with quinone</p>	<p>A(10-E, 12-M3, 12-W11F) E(31-F3) F(5-A2C) 259</p>
<p>The method comprises contacting a redox resin with an aqueous solution containing sodium sulphide exhausted from a Kraft pulp process to convert sodium sulphide present in the aqueous solution to sodium polysulphide.</p> <p><u>DETAILS</u></p> <p>The resin is obtained by halomethylating a copolymer of an aromatic monovinyl compound and an aromatic polyvinyl compound to obtain a halomethylated copolymer, and reacting the halomethylated copolymer with quinone in the presence of Lewis acid. The quinone is p-benzoquinone, 1,2-naphthoquinone, or 1,4-naphthoquinone.</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>A copolymer of styrene and divinyl benzene was chloromethylated to obtain a chloromethylated product. 200 wt. parts of the product was reacted with 200 wt. parts of 1,4-naphthoquinone and 1,800 wt. parts of dioxane in the presence of 8 wt. parts of catalyst consisting of stannic</p>	<p>chloride to obtain a redox resin. An aqueous solution of sodium sulphide was contacted with the resin to produce an aqueous solution of sodium polysulphide.(4ppW51).</p> <p>J56149304</p>

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—149304

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和56年(1981)11月19日

C 01 B 17/24

7508—4G

C 08 F 8/00

6946—4J

D 21 C 3/02

7921—4L

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

多硫化物製造法

ルブ株式会社内

⑭ 特 願 昭55—52836

⑯ 発 明 者 上埜武夫

⑮ 出 願 昭55(1980)4月23日

岩国市飯田町2—8—1山陽国

⑯ 発 明 者 久保元伸

策パルプ株式会社内

岩国市飯田町2—8—1山陽国

⑰ 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社

策パルプ株式会社内

東京都千代田区丸の内1丁目4

⑯ 発 明 者 秋山武士

番5号

旭川市パルプ町505山陽国策パ

⑱ 代 理 人 弁理士 野間忠夫 外1名

明 細 書

記載の多硫化物製造法。

1. 発明の名称

3. 発明の詳細な説明

多 硫 化 物 製 造 法

本発明はパルプ製造における蒸解用薬品として
使用するための多硫化物の製造法に関し、更に詳
しくは硫化ソーダから多硫化ソーダを、それ以外
の硫黄化合物を副生すること無く製造する方法に
係るものである。

2. 特許請求の範囲

リグノセルロース材料からパルプを得る際に多
硫化ソーダを用いることの利点は従来から知られ
ているクラフト法に比較してパルプ収率が増大す
る点にあり、このことはパルプ製造技術分野にお
いては周知の事項である。

1 クラフトパルプ製造工程中の蒸解薬品回収
工程において得られる硫化ソーダ含有水溶液
を酸化還元樹脂と接触させることを特徴とす
る多硫化物製造法。

2 酸化還元樹脂が、芳香族モノビニル化合物
と芳香族ポリビニル化合物との共重合体を母
体とし、ハロメチル化された後にキノン類が
ルイス酸触媒の存在下で結合されたものである
特許請求の範囲第1項記載の多硫化物製造法。

3 キノンがp-ベンゾキノンである特許請求
の範囲第1項記載の多硫化物製造法。

4 キノンが1,2-ナフトキノンである特許請
求の範囲第1項記載の多硫化物製造法。

5 キノンが1,4-ナフトキノンである特許請
求の範囲第1項記載の多硫化物製造法。

6 キノンが複数である特許請求の範囲第1項

現在、多硫化ソーダの製造法として知られてい
るものは次の二つに大別される。即ちクラフト法
パルプ化における蒸解薬液である白液に硫黄を添
加して多硫化ソーダを製造する方法及び白液中の
硫化ソーダを触媒の使用下において空気酸化を行
なつて多硫化ソーダを得る方法であるが、之等は
何れも固有の欠点を有している方法である。

周知の様にクラフト法によるパルプ化において

は蒸解排液を濃縮・燃焼して蒸解薬品の回収が行なわれている。この場合に系内のソーダと硫黄とのバランスは常に一定であることが要求される。之に対して系外から硫黄を添加して多硫化ソーダを製造する方法の場合には経時的にソーダと硫黄とのバランスが崩壊することは容易に推測され得る。

別の多硫化物製造法としては特公昭 50 - 40375 号、特公昭 50 - 17562 号、特公昭 50 - 22604 号などに記載されている様な白液中の硫化ソーダから触媒化学的に多硫化ソーダを得る方法がある。之等の方法では触媒として炭素、マンガノ酸化物、ニッケルまたはニッケル化合物が用いられており、酸化剤は何れも酸素ないしは空気である。この様な方法によれば系外から硫黄を添加しないからソーダと硫黄とのバランスを一定に保つことは容易であり、この点では前記した硫黄を添加する方法よりも優れていると考えられるが、目的とする多硫化ソーダ以外にリグノセルロースからパルプを製造するに際して何等の効果をも発揮しない化合

しかしキノン類をその俤で用いると硫化ソーダ含有水溶液にキノンが溶解若しくは懸濁した状態となるので分離回収して再使用することは極めて困難である。

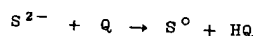
以上の様な観点から本発明者等は鋭意研究の結果、前記キノン類を不溶化し、酸化還元樹脂として利用する方法を発明した。この樹脂の母体としてはイオン交換樹脂と同様、ゲル状構造若しくは巨大網目構造を有している芳香族モノビニルベンゼンと芳香族ポリビニルベンゼンとの共重合体を用いることができ、之等の樹脂の芳香族ポリビニル化合物含有量、即ち架橋度の種々異なるものも使用される。この母体を、例えば米国特許第 2,616,877 号に示されている様な方法でクロロメチル化する。次いで P-ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノンの一つまたはそれ以上のキノン類を塩化第二錫、塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのルイス酸触媒の存在下でフリーデル・クラフト反応により導入して酸化還元樹脂が得られる。

特開昭 56-149304(2)

物であるチオ硫酸ソーダを副生することを避けられず、白液中の硫化ソーダが有効に利用され得ないという欠点を有している。

上記の点に関して本発明者等は詳細に検討し研究を重ねた結果、前記チオ硫酸ソーダの副生は硫化ソーダ含有水溶液が触媒共存下で酸素含有ガスと直接接触することによつて起こるものであるとの結論に達した。

硫化ソーダを多硫化ソーダに転換する際に起こる反応は硫化物イオン (S^{2-}) の元素状硫黄 (S^0) への酸化反応であつて、酸化剤として P-ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノンの何れか一つまたはそれ以上のキノン類を用いれば次式



ただし、Q : キノン類

HQ : キノン類の還元体であるハイドロキノン類

で示す様に反応し、上記の触媒化学的な方法と異なり、チオ硫酸ソーダの副生も殆んど無く、効率良く多硫化ソーダが得られる。

このものに親水性を賦与するために上記の様に得られた酸化還元樹脂に更にカルボキシル基、スルホン基を導入させることも可能である。

本発明における多硫化物製造の操作としては上記の酸化還元樹脂を充填したカラムにクラフトパルプの蒸解薬品回収工程において任意に採取した硫化ソーダ含有水溶液を給液する方法が採られる。給液速度は処理対象液中の硫化ソーダ濃度によつて異なるが、通常は空間速度 (以下、SV と略記する) が $0.1 \sim 30 \text{ hr}^{-1}$ の範囲であり、処理温度は 30°C 以上 100°C 以下にするのが望ましい。

酸化還元樹脂の充填層に硫化ソーダ含有水溶液を給液すれば多硫化ソーダが得られる一方、樹脂中のキノン部は還元され、該当するハイドロキノン型構造となる。この還元型樹脂は酸化剤として第二セリウムイオン、第二鉄イオン、重クロム酸イオン、過マンガン酸イオン、次素、過酸化水素の中から任意に選ばれた一つまたはそれ以上を含有する水溶液を通液することにより再びキノン型構造を有する酸化型樹脂となり繰り返し使用すること

が出来る。

次に実施例によつて本発明を具体的に説明するが、次の実施例によつて限定されるものではない。

実施例 1

市販の巨大網目構造を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体（商品名、HP-20 三菱化成社製、50～100メッシュ）を米国特許第2,616,677号に記載されている方法でクロルメチル化した。このクロルメチル化物200重量部に対し、p-ナフトキノン200重量部、ジオキサン1800重量部、触媒として塩化第二錫8重量部を加えて還流下に5時間反応させた。このものを冷却した後、メタノール、次いで水で洗浄して酸化還元樹脂を得た。これをカラム（ $\phi 50\text{mm} \times 500\text{mm}$ ）に充填しクラフトパルプの蒸解薬品回収工程から採取した白液を給液して多硫化ソーダを得た。操作条件は次の通りである。

給液：白液（硫化ソーダ濃度：硫黄として12.9 g/L）2BV, SV=2

押出：水、1BV, SV=2

表 1

		酸化還元樹脂法		二酸化マンガ法※
繰返処理回数		1	20	
多硫化物濃度 ※※	処理前	0.0	0.0	0.0
	処理後	5.2	5.1	4.9
チオ硫酸ソーダの濃度 ※※	処理前	1.1	1.1	1.1
	処理後	1.3	1.4	6.3

註 ※ 二酸化マンガ：30 g/L 添加
 空気吹込量：白液1Lに対し毎分1L
 反応温度：80℃
 反応時間：0.5時間

※※ 濃度は硫黄濃度、単位は g/L

実施例 2

実施例1と同一の方法で得られたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のクロルメチル化物200重量部にp-ベンゾキノン180重量部、ジクロルエタン900容量部を加え、これに塩化亜鉛8重量部をジオキサン150容量部に溶解したものを添加して還流下に4時間反応させた。冷却後、デカン

採取範囲：0.5～2.5 BV の溶出液

処理温度：50～55℃

ただし BV = ベッドボリューム

上記条件で処理後、0.2規定の硫酸第二鉄アンモニウムをSV=10で4BV通液して樹脂を酸化再生し、床内の硫酸鉄アンモニウム水溶液を水1BVで押出した後、処理を繰り返した。

得られた液の組成を表1に示した。表には比較のため二酸化マンガンを触媒として空気酸化により多硫化ソーダを調製した場合の結果を示した。

本発明によればチオ硫酸ソーダの生成量は極めて少なく、その有用性は明らかであつた。

テイションして樹脂を分離し、更に水蒸気蒸留で未反応のp-ベンゾキノンと溶媒とを除去し、水洗後、カラムに充填して実施例1と同一の条件で操作して表2の結果を得た。ただし還元型樹脂の再生には0.2規定の硫酸第二セリウムの希硫酸水溶液を使用した。

チオ硫酸ソーダの副生は極めて少なく、本発明の有効性は明らかであつた。

表 2

		酸化還元樹脂法	
繰返処理回数		1	18
多硫化物濃度	処理前	0.0	0.0
	処理後	6.3	6.1
チオ硫酸ソーダの濃度	処理前	1.1	1.1
	処理後	1.2	1.2

濃度の単位は表1と同じである。

手 続 補 正 書

昭和 55 年 6 月 4 日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

特 願 昭 55 - 52836 号

2. 発明の名称

多 硫 化 物 製 造 法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内 1 - 4 - 5

名 称 (234) 山陽国策パルプ株式会社

取締役社長 池 田 俊 一 郎

4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内 1 - 4 - 5

永楽ビル 234 号室 電話 214 - 2861 番(代)

氏 名 (6483) 弁理士 野 間 忠 夫

住 所 同 所

氏 名 (7010) 弁理士 野 間 忠 之

5. 自発訂正

2. 特許請求の範囲

- 1 クラフトパルプ製造工程中の蒸解薬品回収工程において得られる硫化ソーダ含有水溶液を酸化還元樹脂と接触させることを特徴とする多硫化物製造法。
- 2 酸化還元樹脂が、芳香族モノビニル化合物と芳香族ポリビニル化合物との共重合体を母体とし、ハロメチル化された後にキノン類がルイス酸触媒の存在下で結合されたものである特許請求の範囲第 1 項記載の多硫化物製造法。
- 3 キノンが p-ベンゾキノンである特許請求の範囲第 1 項記載の多硫化物製造法。
- 4 キノンが 1,2-ナフトキノンである特許請求の範囲第 1 項記載の多硫化物製造法。
- 5 キノンが 1,4-ナフトキノンである特許請求の範囲第 1 項記載の多硫化物製造法。
- 6 キノンが複数である特許請求の範囲第 1 項記載の多硫化物製造法。

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中の下記の点を補正致します。

- (1) 第 1 頁第 4 行目～第 2 頁第 1 行目の特許請求の範囲を別紙のとおり補正致します。
- (2) 第 3 頁第 8 行目
「特公昭 50-40375」とあるを
「特公昭 50-40395」と補正致します。
- (3) 第 5 頁下から 2 行目
「クラフト反応に」とあるを
「クラフツ反応に」と補正致します。